

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(à utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 328 505

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 76 31849

(54) Compositions pour émulsions, notamment pour revêtements.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). B 01 F 17/52; C 09 D 5/02.

(22) Date de dépôt 22 octobre 1976, à 14 h 20 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 23 octobre 1975,
n. 127.944/1975 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 20 du 20-5-1977.

(71) Déposant : KANSAI PAINT COMPANY, LIMITED, résidant au Japon.

(72) Invention de : Yasuharu Nakayama, Nobuhito Hirata et Yoshio Yamashita.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Armengaud Afné, 21, boulevard Poissonnière, 75002 Paris.

La présente invention se rapporte à des compositions pour émulsions.

Il existe déjà des émulsions qui renferment des composés à poids moléculaire élevé susceptibles de polymériser ou de durcir à la température ambiante. C'est ainsi, par exemple, que le brevet américain N° 2 941 968 décrit des émulsions préparées avec des huiles maléinisées et des résines alkydes maléinisées. Bien qu'on puisse prévoir que les émulsions contenant de telles résines comme émulsifiants doivent donner des revêtements très tenaces parce que l'émulsifiant lui-même durcit on constate néanmoins, que les pellicules de revêtement ainsi obtenues ne sont pas entièrement satisfaisantes à certains égards très importants, tels que la dureté et les résistances à l'eau et aux solvants.

On admet généralement que les liaisons insaturées contenues dans la résine émulsifiante et dans le polymère préparé avec un tel monomère par une polymérisation en émulsion subissent une réaction de greffage, permettant au polymère de se combiner avec la résine, avec pour résultat que, quand on applique l'émulsion en tant que revêtement, cette résine subit une réticulation dans le revêtement et forme une pellicule ayant un rapport de gélification élevé. Toutefois, les recherches auxquelles s'est livrée la Demanderesse lui ont révélé que les propriétés inférieures du revêtement sont à attribuer à la structure des doubles liaisons contenues dans l'émulsifiant, qui le rendent très susceptible à des transferts de chaînes; ces doubles liaisons réduisent de façon marquée le poids moléculaire du polymère résultant de la polymérisation en émulsion, de sorte que la réticulation complète du revêtement exige une période de temps beaucoup plus longue.

Certaines tentatives ont bien été faites pour remédier à cet inconvénient. C'est ainsi, par exemple, que la demande de brevet japonais N° 73 488 / 1973 décrit une émulsion préparée en utilisant un émulsifiant obtenu en maléinisant une résine de pétrole polymérisable à la température ambiante, telle que la 1,2 polybutadiene, afin de rendre cette résine soluble dans l'eau. Toutefois, le 1,2 polybutadiene contient de nombreuses doubles liaisons, n'a pas une résistance élevée aux intempéries et est cher.

L'un des buts de la présente invention est de fournir des compositions émulsives qui ne présentent pas les inconvénients des émulsions antérieures.

Un autre but de l'invention est de fournir des compositions pour émulsions pour former des revêtements très durs et très résistants à l'eau, aux solvants et aux intempéries.

L'invention a également pour but d'apporter des compositions 5 pour émulsions à bon marché.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui va suivre.

L'invention a pour objet une composition pour émulsions préparée en soumettant un mélange d'un monomère monoéthyléniquement insaturé et d'un monomère polyéthyléniquement insaturé à une polymérisation en émulsion en utilisant un émulsifiant, l'émulsifiant étant une résine soluble dans l'eau ayant un résidu d'acide gras siccatif ou semi-siccatif, ou une résine de pétrole soluble dans l'eau ayant des doubles liaisons non-vinyliques.

15 Selon l'invention, on soumet un mélange comprenant un monomère monoéthyléniquement insaturé et un monomère polyéthyléniquement insaturé à une polymérisation en émulsion en présence d'un émulsifiant, ce qui permet d'obtenir une composition donnant des revêtements ayant d'excellentes propriétés de dureté, de résistance 20 à l'eau, de résistance au jet de sel, d'adhérence, de résistance aux solvants et aux agents atmosphériques. Ces résultats remarquables sont obtenus, notamment, en utilisant pour l'un des monomères insaturés appelés à être soumis à la polymérisation en émulsion, un monomère polyéthyléniquement insaturé.

25 Comme exemple de résine soluble dans l'eau ayant un résidu d'acide gras siccatif ou semi-siccatif, on peut citer les produits neutralisés d'une huile maléinisée, d'une huile siccative maléinisée, d'une huile bouillie maléinisée, d'une résine alkyde modifiée par un acide gras maléinisé, d'une résine époxyde modifiée par un acide 30 gras maléinisé, d'une résine acrylique modifiée par un acide gras maléinisé, d'une résine vinylique modifiée par un acide gras maléinisé, d'une résine alkyde ayant des groupes carboxyle modifiée par un acide gras, d'une résine époxyde ayant des groupes carboxyle modifiée par un acide gras, d'une résine d'uréthane ayant des groupes 35 carboxyles modifiée par un acide gras, d'une résine acrylique ayant des groupes carboxyles modifiée par un acide gras, d'une résine vinylique ayant des groupes carboxyles modifiée par un acide gras, etc.

Les huiles et les acides gras à utiliser pour la préparation des résines solubles dans l'eau sont, de préférence, l'huile

de carthame, l'huile de lin, l'huile de soja, l'huile de périlla, l'huile de chanvre, l'huile de grains de raisins, l'huile de maïs, le tall oil, l'huile de graines de coton, l'huile de noix, l'huile d'hévéa et les acides gras de ces huiles. On peut également 5 utiliser l'huile d'abrasin, l'huile d'oticica, l'huile de ricin déshydratée et leurs acides gras. Les résines préparées avec ces huiles et ces acides gras ont, de préférence, une longueur d'huile d'environ 15 à 95, ou mieux d'environ 20 à 80. Ces résines sont neutralisées, et, partant, sont solubles dans l'eau. Lorsque la longueur d'huile est comprise entre environ 15 et environ 95, la réticulation désirée peut être pleinement réalisée. L'expression "longueur d'huile" utilisée ici, entend désigner la teneur en acide gras de la résine, ou sa teneur en huile calculée comme acide gras.

10 15 Parmi les résines solubles dans l'eau indiquées ci-dessus comme étant des émulsifiants utiles, les produits neutralisés d'une huile maléinisée, d'une huile bouillie maléinisée, d'une résine époxyde modifiée par un acide gras maléinisé, d'une résine acrylique modifiée par un acide gras maléinisé, d'une résine vinylique modifiée par un acide gras maléinisé, d'une résine acrylique ayant des groupes carboxyles modifiée par un acide gras, et d'une résine vinylique ayant des groupes carboxyles modifiée par un acide gras, n'étaient pas connus jusqu'à présent comme étant des émulsifiants utilisables pour la polymérisation en émulsion. L'utilisation de ces résines comme émulsifiants donne des compositions émulsives ayant de meilleures propriétés que celles obtenues en utilisant une huile maléinisée ou un autre émulsifiant connu.

20 25 30 Les résines de pétrole solubles dans l'eau utiles dans l'invention sont des maléates ou des fumarates neutralisés de résines de pétrole, les résines de pétrole étant des homopolymères de monomères diéniques ayant de 4 à 8 atomes de carbone, des copolymères de monomères et d'un autre monomère insaturé polymérisable, et des produits modifiés de ces homopolymères et/ou copolymères. Les résines de pétrole comprennent, de préférence, une quantité réduite pouvant s'élever à environ 70% de doubles liaisons du type vinyle (-CH=CH₂) en se basant sur la quantité totale de doubles liaisons qu'elles contiennent. En d'autres termes, des résines contiennent, de préférence, au moins environ 30% de doubles liaisons non vinyliques. Comme exemple de monomère diénique utilisable ayant 35 40 de 4 à 8 atomes de carbone, on peut citer le butadiène, le penta-

diène, le cyclopentadiène, l'héxadiène, l'heptadiène, l'octadiène, etc. Comme exemple de monomères pouvant copolymériser avec ces monomères diéniques, on peut citer les oléfines ayant de 2 à 8 atomes de carbone, le styrène, l'alpha-méthylstyrène, le vinyltoluène, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le chloroprène, les acrylates ou méthacrylates d'alcools ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et d'autres monomères insaturés usuels. Les résines de pétrole peuvent être modifiées, par exemple, par une cyclisation, une époxydation, un hydrogénéation, une hydroxylation, etc. Selon l'invention, les résines de pétrole ou leurs produits modifiés sont maléinisés ou fumarinisés, puis sont rendus solubles dans l'eau par une neutralisation afin de servir d'émulsifiants. La maléinisation ou la fumarisation est exécutée par des procédés connus. C'est ainsi, par exemple, qu'on fait réagir les résines de pétrole avec de l'acide maléique, de l'anhydride maléique ou de l'acide fumrique entre environ 120 et environ 250°C.

Comme exemple d'agent de neutralisation utiles pour la préparation des émulsifiants, on peut citer l'ammoniaque, les amines, les composés de métaux alcalins tels que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, etc. Avant la neutralisation, les résines ont un indice d'acide qui est, de préférence, d'environ 20 à 350, ou mieux, d'environ 40 à environ 250. Quand l'indice d'acide se situe entre environ 20 et environ 350, les résines présentent une bonne solubilité dans l'eau, et donnent des revêtements ayant une grande résistance à l'eau. On utilise les émulsifiants dans une proportion telle que les matières solides de l'émulsion ont un indice d'acide qui est, de préférence, d'environ 5 à environ 150, ou mieux, d'environ 10 à environ 50.

Des deux sortes d'émulsifiants utilisables dans l'invention, les résines solubles dans l'eau qui ont un résidu d'acide gras siccatif ou semi-siccatif ont une plus grande activité de transfert de chaînes dans la polymérisation radicalaire. En conséquence, l'utilisation de résines solubles dans l'eau comme émulsifiants renforce l'effet obtenu en utilisant un monomère polyéthyléniquement insaturé dans une plus grande mesure que lorsqu'on utilise d'autres émulsifiants à base de résines de pétrole. De plus, dans ce cas, l'émulsion résultante ne contient pas une quantité excessive de doubles liaisons, et chaque double liaison présente une grande activité, assurant ainsi une réticulation complète. En conséquence, il est préférable d'utiliser les résines solubles

dans l'eau pour préparer des émulsions donnant des revêtements tenaces et résistants aux intempéries.

En soumettant le monomère monoéthyléniquement insaturé à une polymérisation en émulsion en présence de l'émulsifiant décrit ci-dessus, l'invention est caractérisée en ce qu'on utilise un monomère polyéthyléniquement insaturé conjointement avec le monomère monoéthyléniquement insaturé. A cette fin, une grande variété de monomères monoéthyléniquement insaturés sont utilisables, mais, comme dans le cas de la polymérisation en émulsion usuelle, les monomères qui ne sont pas très hydrophiles sont préférables.

Etant donné que les émulsions ont une grande activité radicalaire dans la présente invention, il est préférable d'utiliser des monomères qui ne donnent pas de radicaux actifs. Comme exemple de monomères monoéthyléniquement insaturés utilisables, on peut citer :

15 - les esters représentés par la formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$, dans laquelle R_1 est un hydrogène ou CH_3 , et R_2 est un alkyle ayant de 1 à 26 de carbone;

- les esters représentés par la formule :

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_3$, dans laquelle R_1 a la signification spécifiée ci-dessus, R_3 est :

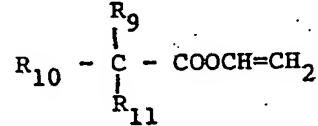
$\text{CH}_2\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOR}_4$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_5$, $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{R}_5$,

ayant $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ou $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; R_4 est un hydrogène ou un alkyle/de

1 à 25 atomes de carbone, R_5 est un alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, et n est un entier compris entre 1 et 8 ;

25 - le styrène, le vinyltoluène, l'alpha-méthylstyrène, le méthacrylonitrile, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le N-butoxy-méthyl-acrylamide, l'acétate de vinyle, les monomères Veova (marque de fabrique d'un ester vinylique d'un acide carboxylique tertiaire synthétique, produit par la Société américaine Shell Chemical Co,

30 ayant pour formule générale :



où R_9 , R_{10} et R_{11} sont des alkyles, dont l'un au moins est CH_3)

35 Ces monomères monoéthyléniquement insaturés peuvent être utilisés séparément, ou bien au moins deux d'entre eux peuvent être utilisés conjointement. De plus, ce monomère monoéthyléniquement insaturé est utilisé conjointement avec jusqu'à 20% en poids,

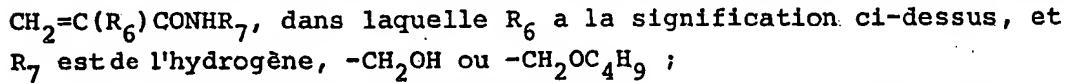
de préférence jusqu'à 10 % en poids d'un monomère monoéthyléniquement insaturé soluble dans l'eau ou hydrophile, en se basant sur le poids du premier.

Comme exemples de ces derniers monomères, on peut citer :

5 - les acides carboxyliques représentés par la formule :



- les amides d'acides carboxyliques représentés par la formule



10 - les composés représentés par la formule $\text{CH}_2=\text{CHR}_8$, dans laquelle R_8 est CN ou CHO ; et,

- le N-méthylacrylamide, le N-éthylacrylamide, le méthacrylate de diméthyl-aminoéthyle, le méthacrylate de diethylaminoéthyle, l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acide itaconique, la vinylpyridine

15 et le vinylpyrrolidone.

Les monomères polyéthyléniquement insaturés à utiliser dans l'invention sont ceux ayant au moins, et de préférence, de 2 à 4 doubles liaisons polymérisables.

Comme exemples, on peut citer :

20 - les esters de (a) alcools polyhydriques ayant de 2 à 4 groupes fonctionnels, et (b) d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique;

- les esters de (c) l'acrylate de glycidyle ou méthacrylate de glycidyle, et (d) de l'acide acrylique ou méthacrylique;

25 - les esters de (e) acides polycarboxyliques ayant de 2 à 4 groupes fonctionnels et (f) d'acrylate de glycidyle, de méthacrylate de glycidyle, d'acrylate d'hydroxyéthyle, de méthacrylate d'hydroxyéthyle, d'acrylate d'hydroxypropyle ou de méthacrylate d'hydroxypropyle;

30 - les produits d'addition de (g) composés de polyépoxydes ou de polyisocyanates ayant de 2 à 4 groupes fonctionnels respectivement, et (h) d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, d'acrylate d'hydroxyéthyle, de méthacrylate d'hydroxyéthyle, d'acrylate d'hydroxypropyle ou de méthacrylate d'hydroxypropyle.;

35 - le divinylbenzène;

- les produits d'addition de (i) polymères époxydes ayant un poids moléculaire moyen pouvant s'élever jusqu'à 2 000, de préférence jusqu'à 500, ou des polymères contenant un hydroxyle, un époxyle, ou un carboxyle ayant un poids moléculaire similaire, et (j) d'acrylique, d'acide méthacrylique, d'acrylate de glycidyle, de

méthacrylate de glycidyl , d'acrylate d'hydroxyéthyle, de méthacrylate d'hydroxyéthyle, d'acrylate d'hydroxypropyle ou de méthacrylate d'hydroxypropyle; etc.

Selon l'invention, on utilise le monomère polyéthyléniquement insaturé dans une proportion qui est, de préférence, d'environ 0,1 à 0,20 % en poids, ou mieux, d'environ 1 à environ 10 % en poids, en se basant sur les monomères utilisés. Quand la proportion du monomère polyéthyléniquement insaturé est située à l'intérieur des limites indiquées d'environ 0,1 à environ 20 % en poids,

10 la formation d'un gel est fortement inhibée dans les particules de l'émulsion, permettant ainsi une cohésion satisfaisante entre ces dernières quand on applique l'émulsion pour former un revêtement. En conséquence, des pellicules de revêtement lisses peuvent être obtenues ayant diverses autres propriétés remarquables, notamment

15 une excellente dureté, résistance à l'eau, aux solvants et aux intempéries, entre autres.

La polymérisation en émulsion pour préparer les compositions de l'invention peut être exécutée par des procédés classiques. En général, on exécute la polymérisation sous agitation. Après que

20 le monomère a été émulsionné en agitant, la réaction peut se poursuivre régulièrement. Il n'est pas toujours nécessaire d'utiliser un initiateur de polymérisation, mais un tel agent peut être utilisé de la manière habituelle pour accélérer la polymérisation. N'importe quel initiateur produisant une polymérisation radicalaire peut être utilisé à cette fin. En général, les initiateurs du type peroxyde ou du type azo sont satisfaisants. La concentration des matières solides dans la composition émulsive est, de préférence, comprise entre environ 15 et 65% en poids.

Les émulsions obtenues conformément à l'invention sont utilisées pour produire des revêtements qui durcissent ou polymérisent à la température ambiante. Toutefois, elles peuvent aussi servir à produire des revêtements durcis par cuisson. Elles conviennent pour une grande variété d'applications, par exemple comme résines de traitement. Même lorsqu'on les utilise isolément, les émulsions de l'invention donnent des revêtements qui ont une remarquable résistance à l'eau, à la corrosion et aux intempéries, et une excellente adhérence. Toutefois, elles sont aussi utilisables en mélanges avec d'autres résines solubles dans l'eau pour améliorer les propriétés des revêtements résultants.

Les exemples d'application et de comparaison qui suivent, qui n'ont, bien entendu, aucun caractère limitatif, feront mieux comprendre les particularités de l'invention. Dans tous ces exemples, les parties et les pourcentages s'entendent en poids,

5 sauf spécification contraire.

Exemple 1 :

On brasse soigneusement 11,1 g de maléate d'huile de lin ayant un indice d'acide de 87,6, 3,9 g d'éthylène-glycol-mono-butyl-éther, 1 g d'une solution ammoniacale à 29%, et 53,7 g d'eau du robinet, afin de préparer une solution à laquelle on ajoute 0,07g de persulfate d'ammonium et 1,4 g d'eau de robinet. Ensuite, on incorpore en une seule fois un mélange de 28,1 g de méthacrylate n-butyl et 0,7 g de diacrylate de 1,6-hexanediol au mélange résultant, et on agite celui-ci soigneusement avant de le chauffer 15 à 80°C. On laisse ensuite ce mélange reposer pendant 2 heures, et on obtient ainsi une émulsion.

Exemple de comparaison 1.

On prépare une émulsion de la même manière que dans l'exemple 1, sauf qu'on remplace de diacrylate de 1,6-hexanediol par du 20 méthacrylate n-butyle.

Exemple 2 :

On prépare une émulsion de la même manière que dans l'exemple 1, mais on remplace le diacrylate de 1,6-hexanediol par la même quantité de divinylbenzène.

25 Exemple 3 :

On prépare une émulsion de la même manière que dans l'exemple 1, sauf qu'on remplace le maléate d'huile de lin par un copolymère de styrène et d'alcool allylique modifié par un acide gras maléinisé ayant un indice d'acide de 105..

30 Cette résine a été préparée avec le mélange suivant :

Copolymère styrène-alcool allylique (poids moléculaire: 1140, proportion de OH: 7,5%)	547 g
Acide gras d'huile de lin	635
Xylène	61
35 Oxyde de dibutyl-étain	1,1

On soumet ce mélange à une réaction d'estérification comprenant un chauffage à 230°C pendant 9 heures, et à une déshydratation pour obtenir un polymère ayant un indice d'acide de 5,3. A ce polymère, on ajoute 144 g d'anhydride de maléique. On chauffe le mélange 40 entre 180 et 200°C pendant 3 heures, puis on élimine l'excès de

d'anhydride maléique et le solvant sous une pression réduite. A la masse purifiée on ajoute 50 g d'eau, puis on fait réagir le mélange à 100°C pendant 2 heures afin de rompre les cycles, ce qui permet d'obtenir une résine ayant un indice d'acide de 105.

5 Exemple de comparaison 2 :

On prépare une émulsion de la même manière que dans l'exemple 3, mais en n'utilisant pas le diacrylate de 1,6-hexanediol.

Exemple 4 :

On verse dans un flacon de 2 litres à quatre cols 660 g de 10 polypentadiène (poids moléculaire environ 2000), 137,5 g d'anhydride maléique, 552 g d'acétate de cyclohexyle et 6 g de diméthylformamide, et on chauffe entre 180 et 185°C dans une atmosphère d'azote pendant 4 heures. On élimine l'excès d'anhydride maléique et le solvant sous une pression réduite, on ajoute 20g d'eau au 15 résidu, on soumet le mélange à une réaction de clivage des cycles, et on obtient ainsi comme produit une solution d'éthylène-glycol-monobutyl-éther, contenant 76,5 % de résine et ayant un indice d'acide de 109.

On neutralise un mélange de 209 g de la solution de poly-20 pentadiène maléinisé (matières solides : 160 g) et de 10 g d'éthylène-glycol-monobutyl-éther avec une solution d'eau ammoniacale à 28 %, de façon que l'équivalent des groupes carboxyle dans la résine soit 0,95. On dissout soigneusement le mélange ainsi neutralisé dans 773 g d'eau. On incorpore ensuite à celle-ci une solution de 1 g de persulfate d'ammonium dans 20g d'eau. Ensuite, on ajoute au mélange un mélange comprenant 406 g de méthacrylate de butyl et 8 g de diacrylate de 1,6-hexanediol. On fait réagir le mélange résultant à 80°C pendant 2 heures en agitant énergiquement, ce qui permet d'obtenir une émulsion.

30 Exemple de comparaison 3 :

On prépare une émulsion de la même manière que dans l'exemple 4, mais en remplaçant le diacrylate de 1,6-hexanediol par du méthacrylate de n-butyle.

Exemple 5 :

35 On verse dans un flacon à quatre cols de 5 litres, 507 g d'anhydride phtalique, 656g de pentaérythritol, 2046g d'acide gras d'huile de lin, 514 g d'acide benzoïque, 7 g d'oxyde de di-n-butyl-étain et 150 g de xylène, et on chauffe à 230°C dans une atmosphère d'azote pendant 5,5 heures pour obtenir une résine alkyde

modifiée par un acide gras ayant un indice d'acide de 4,7. A cette solution de résin alkyde, on ajoute 347 g d'anhydride maléique, et on maléinise le mélange entre 190 et 200°C pendant 5 heures. On élimine l'excès d'anhydride maléique et le xylène sous une pression réduite, on ajoute 86 g d'eau au résidu, et on soumet le mélange à une réaction d'ouverture des cycles, ce qui permet d'obtenir une résine alkyde modifiée par un acide gras maléinisé ayant un indice d'acide total de 80.

On mélange soigneusement, en agitant, 111 g de résine alkyde modifiée par un acide gras maléinisé, 39 g d'éthylène-glycol-mono-butyl-éther, 4,6 g d'eau ammoniacale à 29%, 8 g de triéthylamine et 535 g d'eau du robinet, afin de préparer une solution à laquelle on incorpore ensuite 0,7 g de persulfate d'ammonium et 14 g d'eau de robinet. Ensuite, on ajoute en une seule fois au mélange résultant un mélange de 281 g de méthacrylate de n-butyle et de 7 g de diacrylate de 1,6-hexanediol, puis on ajoute le mélange résultant soigneusement, avant de le chauffer à 80°C. On laisse ensuite le mélange reposer pendant deux heures, ce qui permet d'obtenir une émulsion.

Exemple de comparaison 4 :

On prépare une émulsion de la même manière que dans l'exemple 5, mais en remplaçant le diacrylate de 1,6-hexanediol par du méthacrylate de n-butyle.

Exemple 6 :

On verse, dans un flacon à quatre cols de 5 litres, 507 g d'anhydride phtalique, 656 g de pentaérythritol, 1023 g d'acide gras d'huile de soja, 1023 g d'acide gras d'huile de lin, 514 g d'acide benzoïque, 7 g d'oxyde de di-n-butyl-étain et 150 g de xylène, et on chauffe à 230°C dans une atmosphère d'azote pendant 6 heures pour obtenir une résine alkyde modifiée par un acide gras ayant un indice d'acide de 5,5. A cette solution de résine alkyde, on ajoute 424 g d'anhydride maléique, et on maléinise le mélange entre 190 et 200°C pendant 6 heures. On élimine l'excès d'anhydride et le xylène sous une pression réduite, on ajoute 110 g d'eau au résidu, et on soumet le mélange à une réaction de clivage des cycles, ce qui donne une résine alkyde modifiée par un acide gras maléinisé ayant un indice d'acide total de 92.

On mélange soigneusement, en agitant, 111 g de la résine alkyde modifiée par un acide gras maléinisé, 39 g d'éthylène-glycol-

monobutyl-éther, 5,3 g d'eau ammoniacale à 29%, 9,1 g de triéthylamine et 532 g d'eau de robinet, afin de préparer une solution à laquelle on incorpore ensuite 0,7 g de persulfate d'ammonium et 14 g d'eau de robinet. On ajoute, ensuite, en une seule fois, au mélange résultant un mélange de 160 g de styrène, de 114 g d'acrylate de 2-éthylhexyle, et 7 g de diacrylate de 1,6-hexanediol, puis on agite le mélange soigneusement avant de le chauffer à 80°C. On laisse ensuite le mélange reposer pendant 2 heures, ce qui permet d'obtenir une émulsion.

10 Exemple de comparaison 5 :

On prépare une émulsion de la même manière que dans l'exemple 6, sauf qu'on remplace le diacrylate de 1,6-hexanediol par du méthacrylate de n-butyle.

Exemple 7 :

15 On verse, dans un flacon à quatre cols de 5 litres, 1641 g du même copolymère de styrène d'alcool allylique que celui utilisé dans l'exemple 3, 2028 g d'acide gras d'huile de carthame, 1,5 g d'oxyde de di-n-butyl-étain, et 100 g de xylène, que l'on chauffe à 230°C dans une atmosphère d'azote pendant 6 heures pour obtenir 20 une résine vinylique modifiée par un acide gras ayant un indice d'acide de 2. A cette solution de résine vinylique, on ajoute 454 g d'anhydride maléique, puis on maléinise le mélange entre 190 et 200°C pendant 4 heures. On élimine l'excès d'anhydride maléique puis le xylène, sous une pression réduite, on ajoute 120 g d'eau 25 au résidu, et on soumet le mélange à une réaction de clivage des cycles, ce qui permet d'obtenir une résine vinylique modifiée par un acide gras maléinisé ayant un indice d'acide total de 113.

On mélange soigneusement, en agitant, 111 g de cette résine vinylique modifiée par un acide gras maléinisé, 39 g d'éthylène 30 glycol-monobutyl-éther, 13 g d'eau ammoniacale à 29% et 534 g d'eau de robinet, afin de préparer une solution à laquelle on incorpore ensuite 0,7 g de persulfate d'ammonium et 14 g d'eau. On ajoute ensuite en une seule fois au mélange résultant un mélange de 281 g de méthacrylate de n-butyl et 7 g d'un mélange de diméthacrylate 35 et de triméthacrylate de glycérine, etc (marque "Blemmer GP" produit de la société japonaise Nippon Oils and Fats Co., Ltd.,) puis on agite soigneusement l'ensemble avant de le chauffer à 80°C. On laisse ensuite le mélange reposer pendant 2 heures, et on obtient ainsi une émulsion.

Exemple de comparaison 6 :

On prépare une émulsion de la même manière que dans l'exemple 7, mais en remplaçant le "Blemmer GP" par du méthacrylate de n-butyle.

5 Le tableau 1 montre les propriétés des compositions obtenues dans les exemples 1 à 7 et de celles des exemples de comparaison 1 à 6. Chacune de ces compositions a été appliquée au moyen d'une coucheuse à lame sur un panneau poli en acier doux, de façon à produire une pellicule de 25 à 30 microns d'épaisseur, puis on 10 a testé les propriétés du revêtement ainsi obtenu. Le tableau 2 montre les résultats de ces essais.

Le tableau 2 indique que les revêtements produits avec les émulsions des exemples ont une grande ténacité et contiennent une forte proportion de gel. Les degrés de polymérisation et les dimensions des particules des émulsions révèlent aussi que la polymérisation s'est déroulée régulièrement.

Les propriétés des émulsions et celles des revêtements ont été déterminées par les méthodes suivantes :

1) Tolérance :

20 On classe la composition dans un récipient de verre sur du papier journal. La tolérance est exprimée par l'épaisseur maximale de la couche de la composition à travers laquelle les caractères N° 12 du journal sont lisibles.

2) Degré de polymérisation :

25 On séche l'émulsion sous vide à 13°C pendant 2 heures, et on pèse le résidu afin de calculer le degré de polymérisation.

3) Viscosité :

On élimine l'eau de l'émulsion, puis on dissout la masse restante dans de l'éthylène-glycol-monobutyl-éther. On mesure la 30 viscosité de la solution (teneur en matières solides : 15%) à 25°C.

4) Résistance à l'eau :

On plonge le revêtement dans de l'eau à 20°C pendant 2 jours, puis on examine les changements intervenus.

5) Résistance à l'essence de pétrole :

35 On plonge le revêtement dans de l'essence (marque "Silver Gasoline" produit de la société japonaise Nippon Oil Co.,Ltd.,) à 20°C pendant 30 minutes, puis on examine les changements intervenus.

6) Résistance au jet de sel :

Conforme à la norme japonaise JIS Z 2371. Après un essai 40 d'un jour, on mesure la largeur de la rouille résultante sur la

partie coupée.

7) Résistance au rayage au crayon:

On raye le revêtement avec des crayons ("Mitsubishi Uni-Pencil", ayant une dureté 6B à 9H). Le résultat est exprimé par 5 le degré de dureté de crayon inférieur d'un degré à la dureté produisant des rayures sur le revêtement.

8) Adhérence:

On forme cent carrés de 1mm de côté avec un couteau dans le revêtement, on colle un ruban de Cellophane sur le revêtement 10 ainsi quadrillé, puis on le décolle rapidement et on compte le nombre (n) de carrés qui restent sur le panneau. L'adhérence est exprimée par le rapport $n/100$.

9) Rapport de gélification:

On calcule ce rapport à partir de la différence des poids 15 du revêtement avant et après que celui-ci a été soumis à une extraction par le tétrahydrofurane.

10) Solidité du brillant:

On ajoute du naphthénate de plomb et du naphthénate de cobalt respectivement dans les proportions de 0,45% et 0,05%, 20 calculées en tant que métaux, à une résine acrylique soluble dans l'eau (ayant un indice d'acide de 85 et une longueur d'huile de 27, calculée en teneur en acide gras et composée de styrène et de méthacrylate de n-butyle) qui est durcissable à la température ambiante. On disperse ensuite dans le mélange du bioxyde de titane, 25 et on mélange la dispersion, dans une proportion de 30 PPCR (parties par cent de résine) calculée comme résine acrylique, respectivement avec les émulsions de l'invention, la quantité totale de bioxyde de titane dispersée étant de 80PPCR, en se basant sur la quantité totale de résine solide contenue dans le 30 mélange finalement préparé.

On applique la composition résultante sur une couche d'apprêt à base d'huile (JIS K-5621), et on teste le panneau ainsi revêtu pendant 250 heures sur un contrôleur de résistance aux intempéries (weather-omètre) du type solaire, et on examine 35 ensuite le revêtement pour déterminer la solidité de son brillant.

Tableau 1

	Exemple						Exemple de Comparaison						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
Propriétés des émulsions													
Teneur en solides (%)	39,6	39,0	39,9	39,8	39,6	40,3	39,8	37,5	39,9	39,8	39,5	40,0	40,0
Viscosité (poises) mesurée sur un viscosimètre type B à 12 t/min. et à 20°C	15,5	12,0	5,0	40	1,5	94	44	6,8	2,8	55	3,0	40	1,3
Granulométrie (μ)	0,35	0,40	0,10	0,05	0,09	0,45	0,20	0,6	0,15	0,05	0,16	0,28	0,18
Tolérance (1) (mm)	1,2	1,2	3,6	2,5	6,5	0,4	2,75	0,3>	1,35	2,4	1,2	1,0	3,0
Degré de polymérisation (2) (%)	100	97,0	100	100	100	100	94,5	100	100	100	100	100	100
Viscosité de l'émulsion dissoute dans l'éthylène-glycol-monobutyl-éther (3)	I	0	z	z	z_1	z	z_2	A_1	J	O	K	L	J

Tableau 2

Propriétés du revêtement après un séchage de 7 jours	Résistance à l'eau (4)	Résistance à l'essence de pétrole (5)	Résistance au jet de sel (6) (mm)	Résistance au rayage au crayon (7)	Solidité du brillant (8) (9)		Degré de gélification (8) (9)	Adhérence (8)	Résistance au rayage au crayon (7)	Solidité du brillant (8) (9)
					(8)	(9)				
Exemple	1	Inchangé	Légèrement cloqué	2,0	B	100/100	43,1			85
	2	Inchangé	Légèrement cloqué	2,0	B	100/100	40,0			85
	3	Inchangé	Inchangé	2,0	HB	100/100	90,0			86
	4	Légèrement viré au blanc	Gonflé	1,0	HB	100/100	20			60
	5	Inchangé	Inchangé	1,0	B	100/100	79			90
	6	Inchangé	Inchangé	1,0	B	100/100	75,4			88
	7	Inchangé	Inchangé	2,0	F	100/100	89			90
Exemple de comparaison	1	Viré au blanc	Dissous	1,5	2B	100/100	0			80
	2	Légèrement viré au blanc	Gonflé	3,0	B	100/100	50,7			80
	3	Viré au blanc	Dissous	Rouillé+	B	100/100	1			40
	4	Viré au blanc	Très légèrement cloqué	1,0	B	100/100	20			80
	5	Viré au blanc	Légèrement gonflé	1,0	B	100/100	15			75
	6	Légèrement viré au blanc	Gonflé	2,0	HB	100/100	20			80

+ De la rouille s'est formée sur toute la surface du panneau d'essai.

REVENDICATIONS

1. Composition pour émulsions préparée en soumettant un mélange compris nant un monomère éthyléniquement insaturé et un monomère polyéthyléniquement insaturé à une polymérisation en émulsion en utilisant un émulsifiant, cet émulsifiant étant une résine soluble dans l'eau ayant un résidu d'acide gras d'huile siccative ou semi-siccative ou une résine de pétrole soluble dans l'eau ayant des doubles liaisons de type non vinylique.
2. Composition pour émulsions selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'émulsifiant est une résine soluble dans l'eau ayant un résidu d'acide gras d'huile siccative ou semi-siccative.
3. Composition pour émulsions selon la revendication 2, caractérisée en ce que la résine soluble dans l'eau est, au moins, un produit neutralisé choisi dans le groupe comprenant une huile maléinisée, une huile siccative maléinisée, une huile bouillie maléinisée, une résine alkyde modifiée par un acide gras maléinisé, une résine époxyde modifiée par un acide gras maléinisé, une résine acrylique modifiée par un acide gras maléinisé, une résine vinylique modifiée par un acide gras maléinisé, une résine alkyde ayant des groupes carboxyle modifiée par un acide gras, une résine époxyde ayant des groupes carboxyle modifiée par un acide gras, une résine d'uréthane ayant des groupes carboxyle modifiée par un acide gras, une résine acrylique ayant des groupes carboxyle modifiée par un acide gras, et une résine vinylique ayant des groupes carboxyle modifiée par un acide gras.
4. Composition pour émulsions selon la revendication 3, caractérisée en ce que la résine soluble dans l'eau est, au moins, un produit neutralisé choisi dans le groupe comprenant une huile siccative maléinisée, une huile maléinisée, une huile bouillie maléinisée, une résine époxyde modifiée par un acide gras maléinisé, une résine acrylique modifiée par un acide gras maléinisé, une résine vinylique modifiée par un acide gras maléinisé, une résine acrylique ayant des groupes carboxyle modifiée par un acide gras, et une résine vinylique ayant des groupes carboxyle modifiée par un acide gras.
5. Composition pour émulsions selon la revendication 2, caractérisée en ce que le composé utilisé pour introduire le résidu d'acide gras d'huile siccative ou semi-siccative dans la résine soluble dans l'eau est l'un, au moins, des membres du

comportant
groupe/ l'huile de carthame, l'huile de lin, l'huile de soja,
l'huile de périlla, l'huile de graines de chanvre, l'huile de
pépins de raisin, l'huile de maïs , le tall oil, l'huile de
graines de coton, l'huile de noix, l'huile de graines d'hévéa,
5 l'huile d'abrasin, l'huile d'iticica et l'huile de ricin
deshydratée, ainsi que les acides gras des ces huiles.

6. Composition pour émulsions selon la revendication 2,
caractérisée en ce que la résine soluble dans l'eau a une longueur
d'huile d'environ 15 à 95, calculée en tant que teneur en acide
10 gras.

7. Composition pour émulsions selon la revendication 6,
caractérisée en ce que la longueur d'huile est d'environ 25 à 80.

8. Composition pour émulsions selon la revendication 1,
caractérisée en ce que l'émulsifiant est une résine de pétrole
15 soluble dans l'eau ayant des doubles liaisons du type non-vinylique.

9. Composition pour émulsions selon la revendication 8,
caractérisée en ce que le nombre des doubles liaisons non-vinyliques
représente au moins 30% du nombre total des doubles liaisons
présentes dans la résine.

20 10. Composition pour émulsions selon la revendication 8,
caractérisée en ce que la résine de pétrole est un homopolymère
de monomères diéniques ayant de 4 à 8 atomes de carbone, un
copolymère d'un monomère diénique et d'un autre monomère insaturé
polymérisable, ou un produit modifié de l'homopolymère et /ou
25 du copolymère.

11. Composition pour émulsions selon la revendication 10,
caractérisée en ce que le diène est un composé choisi dans le
groupe comprenant le butadiène, le pentadiène, le cyclopentadiène,
l'hexadiène, l'heptadiène et l'octadiène.

30 12. Composition pour émulsions selon la revendication 10,
caractérisée en ce que l'autre monomère insaturé polymérisable est
l'un, au moins, des composés du groupe comprenant les oléfines
ayant de 2 à 4 atomes de carbone, le styrène, l'alpha-méthyl-
styrène, le vinyltoluène, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile,
35 le chloroprène et les acrylates et les méthacrylates d'alcools
ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

13. Composition pour émulsions selon la revendication 10,
caractérisée en ce que le produit modifié de l'homopolymère et/ou
du copolymère est un produit cyclisé, époxydisé, hydrogéné ou
40 hydroxylaté.

14. Composition pour émulsions selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'émulsifiant est une résine ayant un indice d'acide d'environ 20 à environ 350 avant la neutralisation.

15. Composition pour émulsions selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'indice d'acide est d'environ 40 à environ 250 avant la neutralisation.

16. Composition pour émulsions selon la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère monoéthyléniquement insaturé est, au moins, un composé choisi dans le groupe comprenant:

10 - les esters représentés par la formule :

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$, dans laquelle R_1 est un hydrogène ou CH_3 , et R_2 est un alkyle ayant de 1 à 26 atomes de carbone ;

- les esters représentés par la formule : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_3$,

dans laquelle R_1 a la même signification que ci-dessus, R_3 est :

15 $\text{CH}_2\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOR}_4$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_5$, $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{R}_5$,

$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}$ ou $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, R_4 est un hydrogène ou un alkyle ayant de 1 à 25 atomes de carbone, R_5 est un alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, et n est un entier compris entre 1 et 8; et;

20 - le styrène, le vinyltoluène, l'alpha-méthylstyrène, le méthacrylonitrile, le méthacrylate de hydroxyéthyle et l'acrylamide de N-butoxyméthyle., l'acétate de vinyle et les monomères VeoVa.

17. Composition pour émulsions selon la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère monoéthyléniquement insaturé est utilisé conjointement avec, au moins, un monomère monoéthyléniquement insaturé hydrophile ou soluble dans l'eau choisi dans le groupe comprenant:

- les acides carboxyliques représentés par la formule:

30 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_6)\text{COOH}$, dans laquelle R_6 est un hydrogène ou CH_3 ;

- les amides d'acides carboxyliques, représentés par la formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_6)\text{CONHR}_7$, dans laquelle R_6 est un hydrogène ou CH_3 , et R_7 est de l'hydrogène, $-\text{CH}_2\text{OH}$ ou $-\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$;

- les composés représentés par la formule : $\text{CH}_2=\text{CHR}_8$, dans laquelle R_8 est CN ou CHO ; et,

- le N-méthacrylamide, le N-éthylacrylamide, le diméthylaminoéthyl méthacrylate, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle,

l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acide itaconique, la vinylpyridine, et le vinylpyrrolidone, la proportion de ce dernier monomère hydrophile ou soluble dans l'eau pouvant représenter jusqu'à 20% du poids, en se basant sur le poids du premier monomère.

5 18. Composition pour émulsions selon la revendication 17, caractérisée en ce que le monomère insaturé hydrophile ou soluble dans l'eau représente jusqu'à 10% en poids.

19. Composition pour émulsions selon la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère polyéthyléniquement insaturé 10 a de 2 à 4 doubles liaisons polymérisables.

20. Composition pour émulsions selon la revendication 19, caractérisée en ce que le monomère polyéthyléniquement insaturé est, au moins, l'un des composés du groupe comprenant :

- les esters a) des alcools polyhydriques ayant de 2 à 4 15 groupes fonctionnels, et b) de l'acide acrylique ou méthacrylique ;

- les esters a) d'acides polycarboxyliques ayant de 2 à 4 groupes fonctionnels, et f) d'acrylate de glycidyle, de méthacrylate de glycidyle, d'acrylate d'hydroxyéthyle, de méthacrylate d'hydroxyéthyle, d'acrylate d'hydroxypropyle ou de méthacrylate d'hydroxy-

20 propyle;

- les produits d'addition g) de composés de polyépoxydes ou de polyisocyanates ayant de 2 à 4 groupes fonctionnels, et h) de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acrylate d'hydroxyéthyle, du méthacrylate d'hydroxyéthyle, de l'acrylate d'hydroxy-

25 propyle, ou du méthacrylate d'hydroxypropyle;

- le divinylbenzène; et;

- les produits d'addition i) d'époxydes ayant un poids moléculaire relativement bas pouvant s'élever à 2000, ou les polymères contenant des hydroxyles, des époxydes ou des carbonyles 30 ayant un poids moléculaire semblable, et j) de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acrylate de glycidyle, du méthacrylate de glycidyle, de l'acrylate d'hydroxyéthyle, du méthacrylate d'hydroxyéthyle, de l'acrylate d'hydroxypropyle ou du méthacrylate d'hydroxypropyle.

35 21. Composition pour émulsions selon la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère polyéthyléniquement insaturé représente environ 0,1 à 20% du poids de tous les monomères utilisés.

22. Composition pour émulsions selon la revendication 22,

caractérisée en ce que le monomère polyéthyléniquement insaturé représente environ 1 à 10% du poids de tous les monomères utilisés.

23. Composition pour émulsions selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise l'émulsifiant dans une proportion telle que l'émulsion résultante a un indice d'acide d'environ 5 à environ 150.

24. Composition pour émulsions selon la revendication 23, caractérisée en ce que l'indice d'acide est compris entre environ 10 et environ 50.

10 25. Composition pour émulsions selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'émulsion a une concentration en matières solides comprise entre environ 15 et 65% en poids.